

Flame resistant polyolefin resin compsn. with good processability - including inorganic flame retardant cpd. opt. halogen flame retardant and phosphorus flame resistant plasticiser

Patent Assignee: NIPPON UNICAR CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 7216143	A	19950815	JP 9431987	A	19940204	199541	B
JP 3471066	B2	20031125	JP 9431987	A	19940204	200401	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9431987 A (19940204)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 7216143	A		4	C08L-023/00	
JP 3471066	B2		4	C08L-023/00	Previous Publ. patent JP 7216143

Abstract:

JP 7216143 A

A flame resistant polyolefin resin compsn. (X) with good processability comprises 100 pts.wt. of a polyolefin resin, 5-250 pts.wt. of an inorganic flame retardant or its mixt. with a halogen fame retardant and 0.1-50 pts.wt. of a phosphorus flame resistant plasticiser.

USE - (X) is used for flame resistant wire covering material.

ADVANTAGE - (X) has high flame resistance and mechanical strength with good processability.

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10416279

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-216143

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L B Z			
C 0 8 K 3/00	K D Y			
5/02	K E J			
5/521	K F M			
5/524	K F M			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-31987

(22)出願日 平成6年(1994)2月4日

(71)出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72)発明者 林 昭夫

神奈川県横浜市南区中里3-9-32

(72)発明者 林 荘二

神奈川県横浜市泉区新橋町726-35

(72)発明者 堀田 勝廣

神奈川県横須賀市武5-25-17

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物を提供する。

【構成】 この組成物はポリオレフィン樹脂100重量部、無機系難燃剤又は無機系難燃剤とハロゲン系難燃剤との合計量5～250重量部及び燐系難燃可塑剤0.1～50重量部を配合してなる。

【効果】 押出成形加工性が改善され、目やにの発生も抑制される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン樹脂100重量部、無機系難燃剤又は無機系難燃剤とハロゲン系難燃剤との合計量5～250重量部及び燐系難燃可塑剤0.1～50重量部を配合したことを特徴とする加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン樹脂として、高圧法ポリエチレン（HPPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、アイオノマー、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）及びこれらのエチレン系重合体を酸変性した酸変性エチレン系重合体のうちから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせ使用することを特徴とする請求項1記載の加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、難燃性ポリオレフィン樹脂組成物に関する。この樹脂組成物は特に加工性が優れると共に、高度の難燃規格に合格し、しかも機械的特性にも優れ、各種成形品に成形でき、電線・ケーブルの絶縁層やシース層に好適に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 電線やケーブルの絶縁層やシース層の材料として電気絶縁特性の優れたオレフィン系重合体が多く用いられてきているが、最近では高度の難燃性が要求されるようになり、例えばUL規格においてはV-1ないしV-0という高度の難燃度が要求されている。有機ハロゲン化合物等の難燃剤又は塩化ビニル重合体、塩素化ポリエチレン等はオレフィン系重合体にブレンドして難燃化させることができるが、燃焼時に火垂れが生じたり、燃焼時に発煙量が多かったり、燃焼時に有毒なガスが発生したり、金属の腐食性がある等の欠点があった。これらの欠点を解決するため、難燃剤として無機系難燃剤、特に金属水酸化物をオレフィン系重合体に配合する方法が提案された。金属水酸化物のうちでは、水酸化マグネシウムはその分解温度が約360℃と高く、オレフィン系重合体の加工温度よりも十分に高く、成形加工中に比較的発泡を起こさないので、種々の通信ケーブル等のシース層用難燃性オレフィン重合体組成物の難燃剤として使用されてきた。しかしながら、UL規格のV-1ないしV-0という高度の難燃性規格を満足させるにはオレフィン系重合体に水酸化マグネシウムを60～65%添加するという高充填にしなければならず、そうすることにより成形加工時には押出機内の圧力が上昇するため、やむを得ず押出速度を低下させねばならず、生産性を悪化させ、また同時に押出機ダイス表面に目やにが発生し、これが原因で電線・ケーブルの絶縁層やシース層の表面外観を損なうなどして、必ずしも満足

できるものではなかった。そこで、有機ハロゲン系難燃剤と無機系難燃剤とを組み合わせるなどの検討もされたが成形加工時の問題点は解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記のように水酸化マグネシウムを代表とする無機難燃剤を配合したポリオレフィン樹脂組成物は優れた特性も多いが、高度の難燃性規格を満足するためには、無機難燃剤を高充填にしなければならず、そうすることにより押出加工性の悪化や、成形品表面の外観を損ねるなどの欠点をもたらす。また、有機ハロゲン系難燃剤と無機系難燃剤とを組み合わせた高度の難燃性規格を満足させたポリオレフィン樹脂組成物も成形加工時の問題点は解決されていない。本発明が解決しようとする課題はこれらの従来技術の問題点を解決することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、ポリオレフィン樹脂に難燃剤及び燐系難燃可塑剤を配合することにより解決される。ポリオレフィン加工性が良く、可撓性も良いので、塩化ビニル樹脂に見られるような可塑剤を添加しなくてもよい。また、ポリオレフィンに可塑剤を添加すると可塑剤が表面に滲みでる所謂ブルーミングを起こし、このブルーミングが種々の問題を引き起こすので、可塑剤は添加されなかった。しかし、難燃性ポリオレフィン樹脂組成物に燐系難燃可塑剤を添加したところ、驚くべきことに、このブルーミング現象が起きないこと及び成形加工性が改善すること、さらには難燃性も改善されることを確認し、本発明を完成させた。

【0005】 即ち、本発明は、次の事項に関する。

(1) ポリオレフィン樹脂100重量部、無機系難燃剤又は無機系難燃剤とハロゲン系難燃剤との合計量5～250重量部及び燐系難燃可塑剤0.1～50重量部を配合したことを特徴とする加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

(2) ポリオレフィン樹脂として、高圧法ポリエチレン（HPPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、アイオノマー、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）及びこれらのエチレン系重合体を酸変性した酸変性エチレン系重合体のうちから選ばれる1種又は2種以上を組み合わせ使用することを特徴とする前記(1)に記載の加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【0006】 本発明において用いられるポリオレフィン樹脂は、エチレン又はプロピレンを主成分とする重合体である。エチレン系重合体としては、高圧法ポリエチレン（HPPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、アイオノマー、エチレン-アクリル酸共重合体、

エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、超低密度ポリエチレン (VLDPE)、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) 及びこれらのエチレン系重合体を酸変性した酸変性エチレン系重合体などを例示できる。プロピレン系重合体としては、チーグラ-ナッタ型触媒などの公知の α -オレフィンの立体規則性触媒の下で、比較的低温で、所謂中・低圧でプロピレンを単独重合させるか、或いはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させたものである。具体的にはプロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1三元共重合体などを例示できる。これらの重合体は各々単独で使用することもできるし、或いは2種類以上を併用することもできる。

【0007】本発明において用いられる難燃剤は、無機系難燃剤及びハロゲン系難燃剤である。無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、三酸化アンチモン、燐酸カルシウム、酸化ジルコン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硼酸バリウム、メタ硼酸バリウム、メタ硼酸亜鉛、無水アルミナ、二硫化モリブデン、粘土、赤燐、珪藻土、カオリナイト、モンモリナイト、ハイドロタルサイト、タルク、シリカ、ホワイトカーボン、セライト、アスベスト、リトポンなどを例示できる。ハロゲン系難燃剤としては、デカブromジフェニルオキサイド、エチレンビスペンタブromベンゼン、トリス(2, 3-ジブromプロピル)イソシアネート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブromフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromフェニル)プロパン、ヘキサブromビフェニル、ヘキサブromベンゼン、ペンタブromジフェニルエーテル、臭素化エポキシ樹脂、塩素化パラフィンなどを例示できる。これらの難燃剤は単独で用いてもよく、或いは2種類を以上組み合わせて使用してもよい。難燃剤の配合量はポリオレフィン樹脂100重量部に対して5~250重量部が望ましい。この配合量が5重量部より少ないと難燃性が悪化するし、また配合量が250重量部より多いと成形加工性や成形品の機械的特性が悪化するので望ましくない。

【0008】本発明に用いる燐系難燃可塑剤は燐酸エステル化合物及び亜燐酸エステル化合物を例示できる。燐酸エステル化合物としては、クレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、フェニルモノオルソキシセニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、

ジフェニルイソプロピルフェニルホスフェート、トリス(α -ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(β -クロロエチル)ホスフェート、トリス(β -ブromエチル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジブromプロピル)ホスフェート、ビス(2, 3-ジブromプロピル)2, 3-ジクロロプロピルホスフェートなどがある。亜燐酸エステル化合物としては、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、イソオクチルジフェニルホスファイトなどがある。これらの燐系難燃可塑剤は単独で用いてもよく、或いは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。燐系難燃可塑剤の配合量はポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.1~50重量部が望ましい。この配合量が0.1重量部より少ないと成形加工性の改善ができない、また、配合量が50重量部より多いと燃焼の際滴下が起こり望ましくない。

【0009】本発明の加工性の改善された難燃性ポリオレフィン樹脂組成物には樹脂組成物に慣用の各種添加剤や補助資材を配合することができる。各種添加剤や補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、架橋剤、滑剤、加工性改良剤、充填剤、着色剤、カーボンブラックなどがある。

【0010】

【効果】本発明の樹脂組成物は、電気絶縁性のよいポリオレフィン樹脂100重量部、難燃剤5~250重量部及び燐系難燃可塑剤0.1~50重量部を配合してなる難燃性ポリオレフィン樹脂組成物であって、従来の欠点であった押出成形加工性が改善され、また、目やにの発生も抑制され、高度の難燃規格に合格し、機械的特性にも優れているので、各種成形品特に電線・ケーブルの絶縁層やシース層に好適に使用することができる。ポリオレフィン樹脂に燐系難燃可塑剤を配合すると、通常ブルーミングが起こり、成形品表面が白化してしまうが、本発明の組成物ではこのブルーミング現象は起こさない。この理由は定かではないが、燐系難燃可塑剤と無機難燃剤の金属原子とが何らかの結合をして、燐系難燃可塑剤が成形品表面に移行しないものと考えられる。

【0011】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0012】実施例1

表1に示す組成物をバンバリーミキサーで160℃、10分間混練した後、造粒してペレットを得た。このペレットを用いて、加工性の目安となるJIS K6760のメルトフローレートの試験を行った。すなわち、190℃・荷重2.16kgで測定したメルトインデックス(MI)、190℃・荷重21.6kgで測定したフローインデックス(FI)である。また、作製したペレットを用いて、目やにの目安になるブラベンダー・ストランドダイによる230℃、60分間の押出試験を行い、

ダイに目やに発生の有無を目視で判定した。また、作製したペレットを用いて、熱プレス成形機により150℃、100kg/cm²、3分間成形することにより得られた厚さ2mmのシートを使い、JIS K6911のB法による難燃性試験、JIS K6760による引張強度試験を行った。また、作製したシートを1ヶ月間室温に保管し、目視により耐ブルーミング性の評価を行

った。評価結果を表1に示した。

【0013】実施例2～5、比較例1～2

表1に示す組成で、実施例1と同様にペレットを作製し、実施例1と同様に評価した。評価結果を表1に示した。

【0014】

【表1】

表 1

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
ポリオレフィン樹脂 *1	100				100		
*2		100					
*3			100			100	100
*4				100			
難 燃 剤 *5	30	50	100	180		35	
*6		30	50	50		20	60
*7	30				100		
燐系難燃可塑剤 *8	1	10	30	45	6	0.05	55
酸化防止剤 *9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
紫外線吸収剤 *10	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
加工性 MI (g/10min)	0.05	3.7	5.0	9.5	0.5	0.3	8
目や防止性 *11	○	○	○	○	○	×	○
難 燃 性	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1 以下
引張強度 (kg/cm)	125	122	135	157	108	154	72
耐ブルーミング性 *12	○	○	○	○	○	○	×

* 1 EEA: NUC-830 MI 0.7 コモノマー19%

* 2 EVA: NUC-3757 MI 1.3 コモノマー14.5%

* 3 VLDPE: GRSN-1539 MI 1.0 密度0.90

* 4 アイオノマー: ハイミラン1557 MI 5.0 密度0.95 (三井デュボン製)

* 5 塩素化ポリエチレン: ダイソラックG-235 (ダイソー製)

* 6 三酸化アンチモン: ATOX-B (日本精鉱製)

* 7 水酸化マグネシウム: KISMA-5A (協和化学)

* 8 トリクレジルホスフェート (大八化学)

* 9 イルガノックス1010 (チバガイギー製)

* 10 キマソープ944FD (チバガイギー製)

* 11 ○は目やにが出ない ×は目やにが多く出る

* 12 ○はブルーミングが出ない ×はブルーミングがある

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C08L 23/00

101:04)